



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-283300

[ST.10/C]:

[JP2001-283300]

出 願 人

Applicant(s):

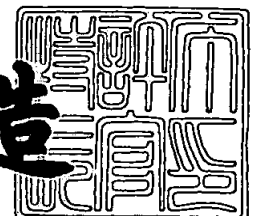
松下電器産業株式会社

RECEIVED  
MAY 10 2002  
TC 1700

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116479

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033830126

【提出日】 平成13年 9月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 1/02

G11B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 規央

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 川分 康博

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 15380

【出願日】 平成13年 1月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子からなる構造物の形成方法、磁気記録媒体の製造方法および磁気記録再生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、かつ支持基板表面に有機コーティング膜を形成させ、当該微粒子表面の有機コーティング膜と当該支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 2】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面と微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめて、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させ、支持基板表面上に第一の微粒子からなる構造物を形成した後に、当該支持基板上に形成した第一の微粒子からなる構造物を構成する微粒子表面の有機コーティング膜に、新たな有機コーティング膜を有する微粒子を接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させて、第二の微粒子からなる構造物の形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法、また上記工程を繰り返すことにより第三またはそれ以上の微粒子からなる構造物を形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 3】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 4】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化

学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 5】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、エネルギー線を照射しなかった部分に新たなエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 6】 支持基板上に微粒子からなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜に第 1 のエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、前記第 1 のエネルギー線を照射しなかった部分に第 2 のエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは同種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることにより、第 1 のエネルギー照射部分の二次元的な形状に起因した微粒子配列構造を得ることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 7】 前記支持基板としてディスク状の基板を用い、ディスクの中心を共有する同心円の円弧状に沿って前記有機コーティング膜に前記第 1 のエネルギー線を照射することにより、概略円周に沿って前記微粒子を配列することを特徴とする請求項 6 に記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 8】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表

面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティングからなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子層構成微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 9】支持基板上に微粒子からなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティング膜からなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子層構成微粒子と同種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることにより、エネルギー照射部分の二次元的な形状に起因した微粒子配列構造を得ることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 10】前記支持基板としてディスク状の基板を用い、ディスクの中心を共有する同心円の円弧状に沿って前記有機コーティング膜に前記エネルギー線を照射することにより、概略円周に沿って前記微粒子を配列することを特徴とする請求項 9 に記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 11】支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜と微粒子表面に形成された有機コーティング膜を接触せしめ、化学結合を形成した後、微粒子表面の有機コーティング膜に重合操作を施して有機コーティング膜の分子数量を増大させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 12】支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に請求項 1 または請求項 2 の方法により微粒子からなる構造物を形

成した後に、当該基板にエネルギー線を照射することにより照射した箇所の微粒子からなる構造物を除去せしめたことを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 3】微粒子表面に形成した有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜間の化学結合が共有結合、イオン結合、配位結合、分子間力のいずれかである請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 4】有機コーティング膜が単分子膜または単分子膜を出発材料とした重合膜である請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 5】単分子膜がセルフアセンブル膜でチオール基、クロロシラン基、配位結合基、イソシアネート基、アルコキシシラン基を有する分子から形成される請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 6】微粒子を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数の複合体、化合物である請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 7】支持基板を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数材料の複合体、化合物である請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 8】エネルギー線が紫外線、遠紫外線、X線、ガンマ線またはプラズマ励起である請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 9】基板上に、請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の微粒子からなる構造物の形成方法により微粒子層を形成した後、さらに保護層を形成する工程を含む磁気記録媒体の形成方法。

【請求項 2 0】請求項 1 9 に記載の磁気記録媒体と、前記磁気記録媒体を駆動する手段と、記録部と再生部を備える磁気ヘッドと、前記磁気ヘッドを駆動する手段とを含む磁気記録再生装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は微粒子表面に有機コーティング膜を形成させた上で基板表面上に微粒子のからなる構造物を形成する方法に関するものである。また、工業的な応用例として磁性微粒子を基板上に整列して配列し、高密度磁気記録再生に対応した磁気記録媒体の製造方法、引いてはその磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

微粒子を基板表面に形成させる方法は従来からあった。従来の代表的な形成技術は溶液に分散させた微粒子溶液に基板を浸漬させる方法、基板表面に前記微粒子を滴下し、バーコートする方法、同じく前記微粒子溶液を基板表面に滴下した後、後に回転塗布して表面に塗布する方法などがある。

【 0 0 0 3 】

また、数年前から微粒子表面に有機薄膜を形成する方法が開発されている。特願昭 6 3 - 1 3 9 9 7 8 号にはクロロシラン系化合物などを用いた有機材料で微粒子の表面を覆う方法が示され、基板表面に微粒子からなる膜を形成する方法が示されている。また、最近、科学雑誌サイエンス ( S c i e n c e 、 2 0 0 0 年 3 月 1 7 日号 ) にも微粒子表面に単分子膜様の膜を形成し、基板表面に形成させたとの報文がある。

【 0 0 0 4 】

また、特願昭 6 3 - 1 6 0 0 6 2 号では微粒子のパターン形成方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の代表的な形成技術である溶液に分散させた微粒子溶液に基板を浸漬させる方法、基板表面に前記微粒子を滴下し、バーコートする方法、同じく前記微粒子溶液を基板表面に滴下した後、後に回転塗布して表面に塗布する方法のいずれの方法も微粒子径の単位で微粒子の膜厚を制御することができないものであ



り、微粒子径が小さくなればなるほど基板表面の微粒子の膜厚分布は大きくなるものである。

【0006】

また、上記特願昭63-139978は微粒子表面を単分子膜で覆う基本特許として価値あるものであるが、基板表面に微粒子を固定する方法が開示されておらず、実用面、製造面また耐久性で問題があると推測される。

【0007】

また、報文（Science、2000年3月17日号）によると微粒子からなる膜の厚みを制御する方法が確立されておらず、また前記特許と同様に基板表面に微粒子を置いただけで、基板と微粒子との密着性に問題があり、実用面、製造面また耐久性で大きな問題があると推測される。

【0008】

また、従来の方法では一種類の微粒子による形成だけであった。しかし、機能性デバイスを実現するためには一種類の微粒子だけでなく、複数の種類の微粒子が必要となる場合がある。従来技術ではそのような方法の開示はなく、想定もしていなかった。

【0009】

また、特願昭63-160062号は微粒子のパターンを形成する方法としては一手法が示されており価値あるものであるが、上記特許及び報文と同じように微粒子と基板との結合が開示されておらず、実用面、製造面また耐久性で問題があると推測される。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の第一番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、微粒子表面に有機コーティング膜を形成した微粒子を支持基板上に配列せしめる方法において、支持基板表面にも有機コーティング膜を形成させ、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【0011】

次に本発明の第二番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面と微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめて、双方の有機コーティング膜の間に化学結合を形成させ、支持基板表面上に第一の微粒子からなる構造物を形成した後に、当該支持基板上に形成した第一の微粒子からなる構造物を構成する微粒子表面の有機コーティング膜に、新たな有機コーティング膜を有する微粒子を接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間に化学結合を形成させて、第二の微粒子からなる構造物の形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法、また上記工程を繰り返すことにより第三またはそれ以上の微粒子からなる構造物を形成することを特徴とする。

## 【 0 0 1 2 】

次に本発明の第三番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

次に本発明の第四番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

次に本発明の第五番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、エネルギー線を照射しなかった部分に新たなエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは別種の微粒

子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

次に本発明の第六番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜に第1のエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、第1のエネルギー線を照射しなかった部分に第2のエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは同種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることにより、第1のエネルギー線照射部分の二次元的な形状に起因した微粒子配列構造を得ることを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

次に本発明の第七番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティングからなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子総攻勢微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

次に本発明の第八番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティン

グ膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティング膜からなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子層構成微粒子と同種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることにより、エネルギー照射部分の二次元的な形状に起因した微粒子配列構造を得ることを特徴とする。

## 【 0 0 1 8 】

次に本発明の第九番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜と微粒子表面に形成された有機コーティング膜を接触せしめ、化学結合を形成した後、微粒子表面の有機コーティング膜に重合操作を加える有機コーティング膜の分子数を増大させることを特徴とする。

## 【 0 0 1 9 】

次に本発明の第一〇番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に本発明の第一番目の微粒子からなる構造物の形成方法または本発明の第二番目の微粒子からなる構造物の形成方法により微粒子からなる構造物を形成した後に、当該基板にエネルギー線を照射することにより照射した箇所の微粒子からなる構造物を除去せしめたことを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

## 【 0 0 2 0 】

次に、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、本発明の微粒子からなる構造物の形成方法で形成された磁性微粒子上に、更に保護膜を形成する工程を有する磁気記録媒体の製造方法である。

## 【 0 0 2 1 】

次に、本発明の磁気記録再生装置は、本発明の方法で製造された磁気記録媒体と、前記磁気記録媒体を駆動する手段と、記録部と再生部を備える磁気ヘッドと、前記磁気ヘッドを駆動する手段とを含む。

## 【 0 0 2 2 】

## 【発明の実施の形態】

微粒子表面に形成した有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜間の化学結合は共有結合、イオン結合、配位結合、分子間力のなかから形成される。そのため微粒子と基板とは結合され、従来の技術で課題であった実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。さらに、必要に応じて微粒子同士間での結合も行われるので、このときも実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。

## 【 0 0 2 3 】

また、有機コーティング膜が単分子膜または単分子膜を出発材料とした重合膜であるので、微粒子の間隔が制御することが可能となる。

## 【 0 0 2 4 】

また、単分子膜がセルフアセンブル膜でチオール基、クロロシラン基、配位結合基、イソシアネート基、アルコキシシラン基を有する分子から形成されるので、微粒子の素材に応じた有機コーティング膜形成が可能となり、微粒子と有機コーティング膜を構成する分子との間に化学結合が形成されるため実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。

## 【 0 0 2 5 】

また、微粒子を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数の複合体、化合物であるので、多様な機能性能の要求に応じた基板と結合した微粒子からなる構造物の形成が可能となる。

## 【 0 0 2 6 】

また、支持基板を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数材料の複合体、化合物であるので、多様な機能性能の要求に応じた基板と結合した微粒子からなる構造物の形成が可能となる。

## 【 0 0 2 7 】

また、エネルギー線が紫外線、遠紫外線、X線、ガンマ線で使用可能であるので、有機コーティング膜を構成する多様な官能基を使用することが可能となる。

## 【 0 0 2 8 】

また、エネルギー線としてプラズマを使うことにより容易に化学反応基を発生させることもでき、本方式によっても有機コーティング膜を構成する多様な官能

基を使用することが可能となる。

【 0 0 2 9 】

磁気記録方式は、大きく分けて垂直磁気記録方式および面内磁気記録方式がある。垂直磁気記録方式とは、膜面垂直方向に媒体の磁化を磁気記録方式であり、面内記録方式とは膜面内ヘッド摺動方向に磁化を記録する方式である。現在、通常面内磁気記録方式が用いられているが、将来的には、垂直磁気記録方式の方が高密度記録に適していると考えられている。本発明の磁気記録媒体は、垂直磁気記録媒体、面内磁気記録媒体のいずれの場合にも用いることができる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の磁気記録媒体の断面図の一例を図 1 8 に示す。図 1 8 (a) は、垂直記録に用いる媒体の例であり、(b) は面内記録に用いる例である。図 1 8 (a) の本発明の磁気記録媒体は、非磁性基板 2 0 4 上に直接又は下地層を介して、軟磁性薄膜層 2 0 3 が形成され、更にその上に、磁性微粒子 2 0 1 からなる磁気記録層 2 0 2 が形成されている。磁気記録層 2 0 2 は、3 n m 以上 5 0 n m 以下の直径の磁性微粒子 2 0 1 と磁性微粒子 2 0 1 を覆う被覆 2 0 5 から成り立っている。被覆 2 0 5 は、磁性微粒子 2 0 1 を一定の間隔で配置するのに役立つ。被覆 2 0 5 の材料は本発明で示す有機コーティング膜である。磁性微粒子 2 0 1 の材料としては、一軸結晶磁気異方性定数  $K_u$  の大きな FePt, CoPt, FePd, MnAl, Co, Co-Pt, Sm-Co, Fe-Nd-B 等の材料がよいが、特に  $K_u$  が大きく、耐食性等の実用性の両方の観点からは FePt, CoPt の  $L_1_0$  層の規則合金が優れている。なお、高密度記録に適した磁性材料については、たとえば、IEEE Transaction on Magnetic s, vol.36, No.1, 2000 年、第 1 0 頁〜に Weller らの解説がある。

【 0 0 3 1 】

磁性微粒子 2 0 1 の大きさとしては、高密度記録の観点からは、なるべく小さいのが望ましい。しかしながら、熱揺らぎの観点からはなるべく大きいものがよい。そして、前述したように、 $K_u$  が大きい材料ほど粒子の大きさが小さくても、熱揺らぎに対してより磁化が安定である。具体的に磁性微粒子の大きさとしては、少なくとも 3 n m 以上、望ましくは 4 n m 以上の大きさがよく、上限は 5 0 n m 以下、望ましくは 1 0 n m 以下、より望ましくは 8 n m 以下がよい。

## 【 0 0 3 2 】

また、微粒子層の層数であるが、図 1 8 に示すように 1 層だけ均一に配列されるのが最も望ましいが、均一に配列されていれば、2 層、あるいは 3 層といった複数層微粒子が配列しているものも利用できる。

## 【 0 0 3 3 】

軟磁性薄膜層 2 0 3 の材料としては、低磁歪で、結晶磁気異方性の小さな材料が優れている。結晶質のもの、非晶質のもの、いずれも本発明では使用可能である。具体的には、Ni-Fe、Co-Nb-Zr、Fe-Ta-C、Co-Ta-Zr、Fe-Al-Si等の金属材料あるいはフェライト等の酸化物の材料が適用可能である。軟磁性薄膜層 2 0 3 の膜厚としては、軟磁性膜の飽和を防ぐ観点からある程度の膜厚は必要で、少なくとも 1 0 0 n m 以上、望ましくは 3 0 0 n m 以上の膜厚が望ましい。また、上限としては、生産性の観点、表面平滑性の点などから 1 μ m 以下とするのがよい。

## 【 0 0 3 4 】

基板 2 0 4 としては、アルミ基板、ガラス基板、シリコン基板等の非磁性材料が用いられる。

## 【 0 0 3 5 】

次に図 1 8 (a) に示す本発明の磁気記録媒体の製造方法について説明する。まず、平坦な非磁性基板 2 0 4 上に、直接、又は下地層を介して軟磁性薄膜層 2 0 3 を形成する。軟磁性薄膜層 2 0 3 の形成方法は、液相法（メッキ法）、気相急冷法などの方法がある。この中では気相急冷法がよい。気相急冷法としては、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法等があるが、この中では、スパッタリング法が特に有効である。また、超高密度記録においては、媒体の平滑性が重要であるため、作製された軟磁性薄膜の表面をイオンビーム、クラスターイオンビーム等で処理して、平滑性を向上させるのも有効である。

## 【 0 0 3 6 】

このようにして形成した軟磁性薄膜層上に、更に、本発明の微粒子からなる構造物の形成方法に従って有機コーティング膜を形成する。

## 【 0 0 3 7 】

さらに、磁気記録層 2 0 2 の上に保護層 2 0 6 を形成する。保護層としては、固体保護層としてダイヤモンド上カーボン膜（DLC 膜）等を用い、更に液体潤滑剤を塗布する場合が多い。

## 【 0 0 3 8 】

保護層 2 0 6 形成後または形成前に、より望ましくは、高温、磁界中で磁気記録媒体を熱処理する。特に FePt、CoPt 等の系においては、熱処理によって、規則化させることによって、保磁力を生じる。熱処理時の温度は 5 0 0 °C 以上望ましくは 5 5 0 °C 以上必要である。また、温度が高すぎると保磁力が大きくなりすぎる、軟磁性膜の特性が劣化する等の問題が生じることがあるので、高くても 7 0 0 °C 以下、望ましくは、6 5 0 °C 以下とするのがよい。熱処理するときには、膜面垂直方向に少なくとも 5 kOe 以上、望ましくは 1 0 kOe 以上の磁界を加える。磁界が 1 5 kOe 以上であると磁界印加装置が大きくなりすぎるので、必要に応じて 1 5 kOe 以下、望ましくは 1 2 kOe 以下の磁界にとどめるべきである。この熱処理中の磁界によって、微粒子に特定の方向に磁気異方性を持たせることが可能となる。また、本発明の場合、磁性微粒子の下に、軟磁性下地膜が形成され、この軟磁性膜が、外部からの強磁界により膜面垂直方向に磁化され、磁化された軟磁性膜により強い磁界が磁性微粒子に及ぼされるので、磁性微粒子がより強い垂直磁気異方性をもちやすくなる。また、前述したように比較的厚い軟磁性薄膜層 2 0 3 を用いれば、磁性微粒子 2 0 1 に垂直磁気異方性を付与するのにも有効である。なお、軟磁性薄膜層に適当な異方性を付与するために、熱処理後に更に低温かつ低磁界で熱処理を行って軟磁性膜の異方性を再度つけ直すのも良い。

## 【 0 0 3 9 】

また、図 1 8 (b) は面内記録媒体として、本発明の磁気記録媒体を用いる場合の構成例である。面内記録媒体の場合は、垂直磁気記録媒体の場合と異なり、軟磁性下地膜は必要でない。

## 【 0 0 4 0 】

本発明の磁気記録媒体に記録する記録ヘッドとしてはリング型ヘッド、単磁極型ヘッドなどがある。面内記録の場合はリング型ヘッドが、垂直記録の場合は単



磁極型ヘッドが優れている。

【 0 0 4 1 】

再生ヘッド（磁気ヘッドの再生部）としては、現在磁気抵抗変化を利用したMRヘッド（Magnetoresistive head）が盛んに用いられている。中でも巨大磁気抵抗効果（Giant Magnetoresistance、GMR）を用いたGMRヘッド（スピンバルブヘッドとも呼ばれている）が主流となりつつある。しかしこれも限界に近づきつつあり、 $100\text{ Gbit/in}^2$ を超える記録密度においてはトンネル効果を利用したTMR（Tunneling Magnetoresistance）ヘッドや、膜面に垂直に電流を流すGMR効果を利用したCPP-GMR（Current Perpendicular to the Plane）ヘッドが利用される可能性が高い。

【 0 0 4 2 】

図18は、本実施の形態に係る磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置110の平面図および側面図である。

【 0 0 4 3 】

ハードディスク装置110は、本実施の形態で説明した磁気記録媒体（この場合は磁気ディスク）116と、ディスクを駆動するディスク駆動モータ112とを備える。単磁極ヘッドのような記録部と、再生部を備える磁気ヘッドは、スライダ120にとりつけられ、スライダを支持するヘッド支持機構130と、ヘッド支持機構130を介して磁気ヘッドをトラッキングするアクチュエータ114とディスク116を回転駆動するヘッド支持機構130は、アーム122とサスペンション124とを含む。

【 0 0 4 4 】

ディスク駆動モータ112は、ディスク116を所定の速度で回転駆動する。アクチュエータ114は、磁気ヘッドがディスク116の所定のデータトラックにアクセスできるように、磁気ヘッドを保持するスライダ120をディスク116の表面を横切って半径方向に移動させる。アクチュエータ114は、代表的には直線式または回転式のボイスコイルモータである。また、最近は更に磁気ヘッドの位置決め精度を上げるために、たとえばサスペンションも駆動させるような2段アクチュエータも開発されている。

## 【 0 0 4 5 】

磁気ヘッドを保持するスライダ 1 2 0 は、例えば空気ベアリングスライダである。この場合には、スライダ 1 2 0 は、磁気記録再生装置 1 1 0 の起動・停止動作時にはディスク 1 1 6 の表面と接触する。このとき、ディスクとスライダの間で摩擦が生じるのを防ぐため、停止時にスライダをディスク上外に待避されるいわゆるロード・アンロード機構も実用化されている。磁気記録再生装置 1 1 0 の情報記録再生動作時には、スライダ 1 2 0 は回転するディスク 1 1 6 とスライダ 1 2 0 との間に形成される空気ベアリングによりディスク 1 1 6 の表面上に維持される。スライダ 1 2 0 に保持された磁気ヘッドは、ディスク 1 1 6 に情報を記録再生する。

## 【 0 0 4 6 】

以下に、本発明を具体的実施例を用いて説明する。

## 、【 0 0 4 7 】

## (実施例 1)

乾燥雰囲気中で非水系不活性溶媒としてヘキサン 1 0 0 mL に末端官能基としてフェニル基を有するクロロシラン化合物を加えて 0.01 mol/L のヘキサン溶液を作成した。次にその溶液に磁性微粒子 1 を 1 0 0 mg 加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気中で上記ヘキサン溶媒及び未反応のクロロシラン化合物と磁性微粒子を分離した。この操作により磁性微粒子表面上に上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 2 が形成された (図 1)。

## 【 0 0 4 8 】

一方、乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比 4 対 1 の溶媒を作成し、当該溶媒 1 0 0 mL に末端官能基として  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基を有するクロロシラン化合物を加えて 0.01 mol/L のヘキサデカン/クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気中でこの溶液 2 0 mL を採り、磁性微粒子を保持するシリコン基板 3 を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気中で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気中で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、上記基板 3 を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 4 が形成された。

## 【 0 0 4 9 】

次に、上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をクロロホルムに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はクロロホルム 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板を入れたマイクロ反応容器を油浴に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記クロロホルム溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記クロロホルム溶液で濡れた状態にした。さらに塩化アルミニウムをごく少量加えて、攪拌子によりよく攪拌した。次いで油浴の温度を上げて、1 2 0 度程度に設定し、加熱した。基板上のクロロホルムはすぐに気化するのでそれを抑えるためマイクロ反応容器に冷却管を取り付けてクロロホルム溶液の減少を抑えた。1 時間後、基板上には磁性微粒子が残り、磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してのみ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起きず、反応後に基板をヘキサンで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合 5 で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物 6 を形成した（図 2）。反応後は高解像度電子顕微鏡によりシリコン基板上に微粒子の膜の形成が行われていることを確認し、またクロロホルム、アセトンの溶剤により微粒子の膜がシリコン基板から剥離しないことも上記の高解像度電子顕微鏡により確認した。なお、以下の実施例での評価も上記と同様の手法にて実施し、確認を行った。

## 【 0 0 5 0 】

## （実施例 2）

乾燥雰囲気中でブチルアルコール 1 0 0 m L に水酸基を末端官能基として有するチオール化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のブチルアルコール溶液を作成した。次にその溶液に貴金属微粒子 1 0 0 m g （1 0）を加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気中で上記ブチルアルコールおよび未反応のチオール化合物と貴金属微粒子を分離して、貴金属微粒子表面上に上記チオール化合物からなる単分子膜 1 1 が形成された。

## 【 0 0 5 1 】

一方、上記貴金属微粒子を保持する基板 1 2 に対しても単分子膜形成操作を行った。乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比 4 対 1 の溶媒を作成し、当該溶媒 1 0 0 m L にエポキシ基を末端官能基を有するクロロシラン化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のヘキサデカン / クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気中でこの溶液 2 0 m L を採り、上記基板を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気中で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気中で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、基板を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 1 3 が形成された。

## 【 0 0 5 2 】

次に、上記基板表面に上記貴金属微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた貴金属微粒子をブチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はヘキサン 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記ブチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記ブチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げて、1 5 0 度程度に設定し、加熱した。基板上のブチルアルコールはすぐに気化し、基板上には貴金属微粒子が残り、貴金属微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と貴金属微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、貴金属微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起きず、反応後に基板をブチルアルコールで洗うことにより未反応の貴金属微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた貴金属微粒子が化学結合 1 4 で固定された。この貴金属微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物 1 5 を形成した (図 3)。

## 【 0 0 5 3 】

## (実施例 3)

エチルアルコールを溶媒にして末端にアミノ基を官能基として有するメトキシ

シラン化合物の 0.01 モル溶液を作成した。この溶液 50 mL に磁性微粒子 10 mg (20) を加えて、緩やかに攪拌し、つぎに反応促進のため 1 M 塩化水素水を 1 mL 加えてさらに攪拌した。半時間後に固液分離を行って、磁性微粒子を取り出し、エチルアルコール 100 mL 中に当該磁性微粒子約 10 mg を入れて、緩やかに攪拌して洗浄した。その後、再び固液分離を行って磁性微粒子を取り出した。次に当該磁性微粒子を 120℃ に設定したベーク装置に入れて、半時間静地した。これらの操作によって磁性微粒子表面にメトキシシラン化合物からなる単分子膜 21 が形成された。

## 【 0 0 5 4 】

一方、磁性微粒子を保持する基材表面にも同様の処理を行い、単分子膜を形成した。エチルアルコールを溶媒にして末端にカルボキシル基を官能基として有するメトキシシラン化合物の 0.01 モル溶液を作成した。この溶液 50 mL をシャーレに採り、その溶液に塩化水素水を 1 mL 加えた後に、2 cm × 3 cm のシリコン基板 22 を浸漬し、およそ 1 時間静地した。次にシリコン基板を溶液から取り出し、エチルアルコールで数度基板表面を洗った。基板表面に乾燥窒素ガスを当てて基板表面を乾燥し、その後、120℃ に維持したベーク装置に当該基板を入れて、半時間静地した。これらの操作を経てシリコン基板表面にメトキシシラン化合物からなる単分子膜 23 が形成された。

## 【 0 0 5 5 】

次に、上記磁性微粒子およそ 10 mg をエチルアルコール 10 mL に加えて上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をエチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよい。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記エチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記エチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げて、150 度程度に設定し、加熱した。基板上のエチルアルコールはすぐに気化し、基板上には磁性微粒子が残り、磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起き

ず、反応後に基板をエチルアルコールで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合 2 4 で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物 2 5 を形成した（図 4）。

## 【 0 0 5 6 】

## （実施例 4）

実施例 2 に示すように、水酸基を末端官能基として有するチオール化合物からなる単分子膜 3 1 を磁性微粒子 3 0 の表面上に形成し、上記磁性微粒子を保持する基板 3 2 に対してもエポキシ基を末端官能基として有するクロロシラン化合物からなる単分子膜 3 3 が形成し、その後、上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する化学結合反応の操作を行い、その結果、上記磁性微粒子は基板表面上で化学結合 3 4 を形成し、微粒子からなる構造物 3 5 を形成した（図 5）。

## 【 0 0 5 7 】

つぎに、乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比 4 対 1 の溶媒を作成し、当該溶媒 1 0 0 m L にエポキシ基を末端官能基として有するクロロシラン化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のヘキサデカン / クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気中でこの溶液 2 0 m L を採り、磁性微粒子 3 6 に上記溶液を接触させて、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気中で上記混合溶液から上記微粒子の接触を終え、乾燥雰囲気中で上記微粒子をクロロホルムに接触させて洗浄を行った。その後、上記微粒子を取り出した。一連の操作を終えて上記微粒子の表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 3 7 が形成された。

## 【 0 0 5 8 】

次に、上述の基板 3 2 の表面に磁性微粒子 3 0 を保持する操作を行った基板に新たに今回作成した磁性微粒子 3 5 を接触させる操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をブチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はヘキサン 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記ブチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記ブチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げて、1 5 0 度程度に設定し

、加熱した基板上的ブチルアルコールはすぐに気化し、基板上には磁性微粒子が残り、先に基板上に形成された微粒子からなる構造物の磁性微粒子と今回単分子膜の処理を行った微粒子の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は2種類の磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、今回形成した磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基と基板に形成されている単分子膜間では反応が起きず、反応後に基板をブチルアルコールで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には微粒子からなる構造物の微粒子と反応が起きた新しい磁性微粒子が化学結合38で固定された。結果として、この磁性微粒子は基板表面上に第二の微粒子からなる構造物39の構造を形成した(図6)。

【0059】

(実施例5)

実施例2に示す基板に形成した最初の単分子膜が微粒子表面に形成されている微粒子からなる構造物35を用いて、実施例4にて形成された第二の微粒子からなる構造物39の形成が実施された基板に再度微粒子からなる構造物の形成を行った。

【0060】

操作方法は実施例2に示す条件と同じにした。その結果、実施例4に示した第二の微粒子からなる構造物の微粒子からなる構造物の上に新たに第三の微粒子からなる構造物40を形成することが確認された(図7)。

【0061】

さらなる微粒子の累積からなる構造物形成は実施していないが、同様の一連の操作を繰り返すことにより任意の累積数の微粒子からなる構造物が形成できると推測できる。

【0062】

また、異種の材料に微粒子の積からなる構造物構造も本方式により累積総数を制御しながら形成できると推測される。

【0063】

(実施例6)

末端にハロゲン基（本実施例では臭素）を有するクロロシラン系材料をシリコンオイルにおよそ 1 重量%の濃度になるように溶かした。この溶液 1 0 0 m L に対してシリコン系無機微粒子 5 0 を 1 0 g 入れてよく攪拌したところ、シリコン系無機微粒子の表面でクロロシラン系材料が脱塩化水素反応を起こして、シリコン系無機微粒子の表面にクロロシラン系材料からなる単分子膜 5 1 が形成された。反応を終えた上記溶液から未反応クロロシラン系材料を含むシリコンオイルを除き、さらに数度、多量のクロロホルムを加えてシリコン系微粒子を洗浄し、最後に反応を終えたシリコン系無機微粒子を得た。

## 【 0 0 6 4 】

また、上記微粒子を置く基板となるガラス板 5 2 にも同様に不飽和結合基を有するクロロシラン系材料のシリコンオイル溶液を作成し、この溶液にガラス板を接触させ、反応後のガラス板をクロロホルムで洗浄して、表面に単分子膜 5 3 が形成されたガラス板を得た。

## 【 0 0 6 5 】

上記の単分子膜が形成されたガラス基板にエネルギー線として X 線を照射した。X 線照射によりガラス基板上の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されているシリコン系無機微粒子を基板表面に接触させたところガラス基板上の単分子膜とシリコン系無機微粒子表面の単分子膜が化学結合 5 4 を生じ、ガラス基板上にシリコン系無機微粒子が固定された。この化学結合は微粒子間では生じず、結果としてガラス基板上には微粒子からなる構造物のみを形成することが出来た（図 8）。

## 【 0 0 6 6 】

このエネルギー線照射を繰り返し行うことにより任意の微粒子からなる構造物を形成できることが可能になる。

## 【 0 0 6 7 】

## （実施例 7）

実施例 1 と同様に乾燥雰囲気中で非水系不活性溶媒としてヘキサン 1 0 0 m L に末端官能基としてフェニル基を有するクロロシラン化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のヘキサン溶液を作成した。次にその溶液に磁性微粒子（6 0）1 0 0 m



gを加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気で上記ヘキサン溶媒及び未反応のクロロシラン化合物と磁性微粒子を分離した。この操作により磁性微粒子表面上に上記クロロシラン化合物からなる単分子膜61が形成された(図9)。

## 【0068】

一方、上記磁性微粒子を保持する基板62に対しても微粒子と同様の単分子膜形成操作を行ない、末端官能基として $\text{CH}_2\text{Cl}$ 基を有する単分子膜を形成した。乾燥雰囲気でヘキサデカンとクロロホルムの容積比4対1の溶媒を作成し、当該溶媒100mLに末端官能基を有するクロロシラン化合物を加えて0.01mol/Lのヘキサデカン/クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気でこの溶液20mLを採り、上記基板を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、基板を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜63が形成された(図10)。

## 【0069】

次に、基板を金属マスクを介して500W高圧紫外線ランプ64下に置き、紫外線を照射した。30秒の照射により紫外線が照射された部分の基板上単分子膜は除去され、金属マスク65で覆われたところだけに単分子膜66が残った(図11)。

## 【0070】

次に、実施例1と同じく上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をクロロホルムに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はクロロホルム50mLに対して100mgとした。上記基板を入れたシャーレをホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記クロロホルム溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記クロロホルム溶液で濡れた状態にした。さらに塩化アルミニウムをごく少量加えて、よく攪拌した。次いでホットプレートの温度を上げて、120度程度に設定し、加熱した。基板上のクロロホルムはすぐに気化するのでシャーレでふたをしてクロロホルムの減少を抑えた。1時間後、基板上には磁性微粒子が残り、

磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に金属マスクを介して形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してのみ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士および紫外線照射された基板部分では反応が起きず、反応後に基板をヘキサンで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合 6 7 で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上の金属マスクで覆われていた部分にのみに微粒子からなる構造物を形成した (図 1 2)。

## 【 0 0 7 1 】

## (実施例 8)

実施例 7 でパターン形成された微粒子からなる構造物 7 0 の基板に新たなクロロシラン材料を用いて微粒子からなる構造物が形成されなかった部分にのみ新たな単分子膜 7 1 を形成した。ヘキサデカンとクロロホルムの体積比 4 対 1 の混合液に濃度 1 % の末端二重結合のクロロシラン化合物の溶液を作成した。この溶液に先のパターン化された微粒子からなる構造物構造の基板を浸漬した。半時間後基板を取り出し、クロロホルムで洗浄を行った。以上の操作により実施例 7 で紫外線を照射することによって実施例 7 で単分子膜が除去された箇所に再度末端二重結合を有する単分子膜が形成された。なお、すでに微粒子のパターンが形成されているところの微粒子表面や基板上には新たな単分子膜の形成は認められなかった。よって選択的な単分子膜形成がなされたものと考えられる。

## 【 0 0 7 2 】

ついで、上記基板に過マンガン酸カリウム水溶液を用いて単分子膜構成分子末端の二重結合の酸化処理を行った。約 1 0 時間の浸漬によって、二重結合部分は  $\text{COOH}$  基に変化した。

## 【 0 0 7 3 】

微粒子には貴金属微粒子 7 2 を用いた。末端アミノ基のチオール系材料をエチルアルコールに溶かし、そこに貴金属微粒子を入れ、2 4 時間攪拌することにより貴金属微粒子表面にチオール材料による単分子膜 7 3 が形成された。

## 【 0 0 7 4 】

上記基板と上記貴金属微粒子を用いて微粒子の基板上への固定操作を実施した。ヘキサンに単分子膜を形成した貴金属微粒子を分散し、その液を基板に滴下し、120℃で加熱処理した。この処置により貴金属微粒子の有機コーティング膜と基板表面の有機コーティング膜は化学結合74を形成し、新たに貴金属粒子からなる構造物75が基板62に固定された(図13)。

## 【0075】

## (実施例9)

実施例5で形成した3層構造の微粒子からなる構造物が形成された基板80に金属マスクを介して電子線を照射した。その後、上記基板を四塩化炭素に浸漬したところ電子線を照射した部分の微粒子からなる構造物は除去され、電子線が照射されなかったところのみ微粒子からなる構造物が残り、基板上に微粒子からなる構造物のパターン81が形成された(図14)。

## 【0076】

## (実施例10)

末端にハロゲン基(本実施例では臭素)を有するクロロシラン系材料をシリコンオイルにおよそ1重量%の濃度になるように溶かした。この溶液100mLに対して磁性微粒子を10g入れてよく攪拌したところ、磁性微粒子の表面でクロロシラン系材料が脱塩化水素反応をおこして、磁性微粒子の表面にクロロシラン系材料からなる単分子膜が形成された。反応を終えた上記溶液から未反応クロロシラン系材料を含むシリコンオイルを除き、さらに数度、多量のクロロホルムを加えて磁性微粒子を洗浄し、最後に反応を終えた磁性微粒子を得た。

## 【0077】

また、上記微粒子を配列させる基板として、直径1インチのディスク状のガラス基板を用い、この基板上にも同様に不飽和結合基を有するクロロシラン系材料のシリコンオイル溶液を作成し、この溶液にガラス基板を接触させ、反応後のガラス基板をクロロホルムで洗浄して、表面に単分子膜が形成されたガラス基板を得た。

## 【0078】

上記の単分子膜が形成されたガラス基板にエネルギー線としてX線を照射した

。この際、第 1 の X 線の照射部分 9 1 は図 1 5 に示すようにディスクの中心を共有する同心円の円周上に沿う形とした。X 線照射によりガラス基板上の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されている磁性微粒子を基板表面に接触させたところガラス基板上の単分子膜と磁性微粒子表面の単分子膜が化学結合を生じ、ガラス基板上に磁性微粒子が固定された。また、磁性微粒子は、完全ではないが、X 線照射された円周部の形状に沿って配列する傾向が見られた。

## 【 0 0 7 9 】

次に、前記 X 線とほぼ同様のエネルギー密度の X 線を、前記ガラス基板の全面に照射した。この結果、前記微粒子が付着した部分 9 1 は、微粒子がマスクとなり変化はなかった。一方、先ほど微粒子が付着していない部分（すなわち X 線の 2 次照射部 9 2）では、X 線照射によりガラス基板上の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されている磁性微粒子を基板表面に接触させたところガラス基板上の単分子膜と磁性微粒子表面の単分子膜が化学結合を生じ、磁性微粒子が固定された。このとき、磁性微粒子間には化学結合は生じていないが、その配列はすでに配列していた 9 1 部分の影響を受け、9 2 の部位も円周に沿って配列する傾向が見られた。

## 【 0 0 8 0 】

なお、図 1 5 で第 1 のエネルギー線を照射する部位 9 1 の幅としては、配列させる微粒子の直径の 5 倍以上 4 0 倍以下程度がよい。より具体的に言えば、微粒子の大きさが 5 n m から 1 0 n m 程度の時には、エネルギー照射部の幅は、5 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下、より望ましくは 1 0 0 n m 以上 1 5 0 n m 以下とするのがよい。この理由は、あまり幅が小さいと照射幅を制御するのが不可能または困難であるし、線幅が広いと、微粒子が秩序を保って配列しにくくなるからである。

## 【 0 0 8 1 】

以上のように、本発明によれば、ディスクの円周に沿って微粒子が配列する傾向が見られ、磁気記録媒体等に応用する際、より有効に磁気記録再生を行うことができる。

## 【 0 0 8 2 】

さらに、以上のような、微粒子の作成方法を用いて、磁気記録媒体を作成した。このとき、基板上に、まず、図 1 8 (a) に示す軟磁性層 2 0 3 として、膜厚 3 0 0 n m の  $\text{Fe}-\text{Ta}-\text{C}$  膜をスパッタ法で形成した。この膜の飽和磁束密度  $B_s$  は約 1. 6 T、保磁力  $H_c$  は 0. 5 O e、透磁率  $\mu$  は 1 0 0 0 である。次に、この軟磁性膜上に、上記方法で、直径 5 n m の  $\text{Fe}_{0.52} \text{Pt}_{0.48}$  (組成は原子比率) 微粒子からなる磁気記録層を形成した。さらに、保護層 2 0 6 として、プラズマ C V D 法を用いて、厚み約 5 n m の D L C 膜を形成した。次にこの試料を膜面垂直方向に約 1 0 k O e の磁界を印加して、真空中 5 7 0 ° C の温度で約 1 時間熱処理した。このような高温の熱処理により、有機コーティング膜は、構造が変化すると考えられるが、図 1 8 に示すような磁性微粒子の被覆として作用して、磁性粒子間の間隔を保つ役割には大きな変化は無かった。この後室温で、磁気ディスクの表面に更に液体の潤滑剤を保護層として塗布して、図 1 8 に示す本発明の磁気記録媒体を作成した。

## 【 0 0 8 3 】

次に、上記本発明の磁気記録媒体を、図 1 9 に示す磁気記録再生装置を用いて評価した。この場合、記録ヘッドには単磁極ヘッドを用い、再生には G M R ヘッドを用いた。再生ヘッドのシールドギャップ長は 0. 1  $\mu\text{m}$  のものを使った。媒体の高密度記録特性を評価するために、5 0 k F C I (Flux change per inch、1 インチ当たりの磁化反転数) から数百 k F C I まで記録周波数を変化させて、再生出力を検出し、再生出力が 5 0 k F C I の時の再生出力の半分になる出力半減記録密度 ( $D_{50}$ ) を求めた。

## 【 0 0 8 4 】

この結果、上記本発明の磁気記録媒体は 4 0 0 k F C I と非常に高記録密度の記録が可能であることが証明された。

## 【 0 0 8 5 】

## (実施例 1 1)

実施例 1 0 と全く同様にして、末端にハロゲン基 (本実施例では臭素) を有するクロロシラン系材料からなる単分子膜を、磁性微粒子表面に形成した。

また、上記微粒子を置く基板となる単結晶シリコン基板にも同様に不飽和結合基を有するクロロシラン系材料のシリコンオイル溶液を作成し、この溶液にシリコン基板を接触させ、反応後のシリコン基板をクロロホルムで洗浄して、表面に単分子膜が形成されたシリコン基板を得た。

## 【 0 0 8 6 】

上記の単分子膜が形成されたシリコン基板の図 1 6 の斜線部分 9 5 にエネルギー線として X 線を照射した。X 線照射によりシリコン基板上の 9 5 部分の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されている磁性微粒子を基板表面に接触させたところシリコン基板上の単分子膜と磁性微粒子表面の単分子膜が化学結合を生じ、シリコン基板上に磁性微粒子が固定された。この化学結合は微粒子間では生じず、結果としてシリコン基板上の斜線部分 9 5 のみに微粒子からなる構造物を形成することが出来た。

## 【 0 0 8 7 】

次に、斜線部の構造物の微粒子とは異なる微粒子の表面に単分子膜を構成した。末端にハロゲン基（本実施例では臭素）を有するクロロシラン系材料をシリコンオイルにおよそ 1 重量%の濃度になるように溶かした。この溶液 1 0 0 m L に対してシリコン系無機微粒子を 1 0 g 入れてよく攪拌したところ、シリコン系無機微粒子の表面でクロロシラン系材料が脱塩化水素反応を起こして、シリコン系無機微粒子の表面にクロロシラン系材料からなる単分子膜が形成された。反応を終えた上記溶液から未反応クロロシラン系材料を含むシリコンオイルを除き、さらに数度、多量のクロロホルムを加えてシリコン系微粒子を洗浄し、最後に反応を終えたシリコン系無機微粒子を得た。

## 【 0 0 8 8 】

次に、磁性微粒子を図 1 6 のパターンに形成したシリコン基板の全面にエネルギー線として X 線を照射した。この結果、前記磁性微粒子が付着した部分は、微粒子がマスクとなり変化はなかった。一方、先ほど微粒子が付着していない部分（すなわち X 線の 2 次照射部 9 2）では、X 線照射によりガラス基板上の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されている磁性微粒子を基板表面に接触させたところガラス基板上の単分子

膜と磁性微粒子表面の単分子膜が化学結合を生じ、磁性微粒子が固定された。こうして、磁性微粒子の固定された部分と、シリコン微粒子の固定された部分からなる構造物が形成された。

## 【 0 0 8 9 】

## (実施例 1 2)

実施例 7 と同様の操作で、末端官能基としてフェニル基を有するクロロシラン化合物からなる単分子膜を磁性微粒子表面に形成した。

## 【 0 0 9 0 】

次に、上記微粒子を保持する基板として、直径 1 インチのシリコンディスクを使い、前記ディスク（基板）に対しても実施例 7 と同様の単分子膜形成操作を行い、末端官能基として  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基を有する単分子膜を基板上に形成した。

## 【 0 0 9 1 】

次に、図 1 7 に示すように、エネルギー照射部 1 0 1 に、エネルギー線として電子線を照射した。エネルギー線の照射された部分の単分子膜は基板（ディスク）上から除去され、電子線を照射されていない部分 1 0 2 の部分だけに単分子膜が残った。

## 【 0 0 9 2 】

次に、実施例 7 と同じく上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する操作を行った。その結果、図 1 7 の電子線を照射されていない部分 1 0 2 にのみに磁性微粒子を配列させることができた。また、磁性微粒子は、完全ではないが、エネルギー線が照射された部分とされない部分の境界線である円周部の形状に沿って配列する傾向が見られた。

## 【 0 0 9 3 】

次に、末端官能基として  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基を有する単分子膜を基板上に形成した上記操作をもう一度行い、図 1 7 のエネルギー線照射部分に、いったん取り除かれた単分子膜と同じ単分子膜を再び形成した。

## 【 0 0 9 4 】

次に、基板上に、末端官能基として  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基を有する単分子膜を形成する操作を前記と全く同様にして行った。その結果、図 1 7 の 1 0 2 の部分に磁性微

粒子が配列した。このとき、すでに微粒子のパターンが形成されていた101の部分の影響を受け、円周方向に微粒子が配列する傾向が見られた。また、すでに微粒子のパターンが形成されているところの微粒子上には新たに微粒子が形成されることはなかった。

## 【0095】

なお、図17でエネルギー線を照射する部位101の幅としては、配列させる微粒子の直径の5倍以上40倍以下程度がよい。より具体的に言えば、微粒子の大きさが5nmから10nm程度の時には、エネルギー照射部の幅は、50nm以上200nm以下、より望ましくは100nm以上150nm以下とするのがよい。この理由は、あまり幅が小さいと照射幅を制御するのが不可能または困難であるし、線幅が広いと、微粒子が秩序を保って配列しにくくなるからである。

## 【0096】

以上のように、本発明によれば、ディスクの円周に沿って微粒子が配列する傾向が見られ、磁気記録媒体等に応用する際、より有効に磁気記録再生を行うことができる。

## 【0097】

次に、以上のように作成した微粒子からなる構造物の表面に保護層としてDLC膜を形成して、図18(b)に構成の磁気記録媒体を形成した。このとき微粒子としては、大きさ6nmの $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ 微粒子を用いた。この磁気記録媒体を、 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下の真空中で650℃の温度に1時間保持したところ、 $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ 微粒子の規則化が進み、面内方向の保磁力が約8kOeと非常に大きなものが得られた。また、熱処理温度、熱処理時間を変化させることにより、保磁力の大きさを調整することが可能だった。従って、この媒体は将来の50Gb/it/in<sup>2</sup>以上の高密度記録に適した媒体として利用できる。

## 【0098】

なお、基板に形成する有機コーティング膜と微粒子に形成する有機コーティング膜の材料の系統を同じにする必要はなく、それぞれの材質などに合わせて適宜選択すればよい。

## 【0099】



なお、実施例では磁性微粒子の例を多く示してあるが、何も磁性微粒子に限る必要はなく、光学的、誘電的、電気的、量子的、強度的な性能を必要とする場合はそれに代わる材料であっても良いことは言うまでもない。

## 【 0 1 0 0 】

なお、実施例では熱工程を明記していない例もあるが、磁性的性質を出すために後工程で熱処理を施すことがあることもある。

## 【 0 1 0 1 】

なお、本実施例で示す化学結合の事例は一例であり、化学結合、特に共有結合を形成する化学反応は非常に効果が大であることは言うまでもない。次にごく一部であるが、実施例に示す以外の化学結合を形成する反応事例のみを列挙する。

## 【 0 1 0 2 】

- －アミノ基と－C l C O 基反応系
- －水酸基と－R O S i 基反応系
- －ベンジル基と－アミノ基反応系
- －ベンジル基と－フェニル基反応系
- －アルデヒド基と－アミノ基反応系
- －フェニル基と－アルキル基反応系
- －フェニル基と－C l C O 基反応系
- －ベンジル基と－ベンゾアルデヒド基反応系
- －イソシアネート基と－アミノ基反応系
- －イソシアネート基と－水酸基反応系
- －エポキシ基と－アミノ基反応系
- －カルボキシル基と－水酸基反応系
- －不飽和結合基と－ハロゲン基反応系
- －カルボキシル基と－アミノ基反応系

なお、本実施例では基材および微粒子表面上に形成する有機コーティング膜の材料としてクロロシラン基を有する材料を例示し、基材及び微粒子と有機コーティング膜材料との結合形態が共有結合の場合を示した。この結合は上記例示以外にイオン結合、配位結合、分子間力であってもよい。しかし、その結合形態の

違いによって基材及び微粒子と有機コーティング膜との結合力は異なり、共有結合が最もその結合力は強くなり、耐久性に富むと予想される。

## 【 0 1 0 3 】

なお、本実施例ではクロロシラン基を有する有機コーティング膜材料を使用した。この材料以外にチオール基、イソシアネート基、アルコキシシラン基、または配位結合を形成する基（例えば $R_1COOR_2$ 基、 $RCOOH$ 基、 $R_1CONH R_2$ 基など）であっても良い。

## 【 0 1 0 4 】

なお、本実施例では微粒子として磁性微粒子、貴金属微粒子を例示したが、プラスチックビーズ、ガラスビーズ、金属微粒子表面をガラスコートした複合微粒子、ガラスビーズ表面を金属コートした複合微粒子、プラスチックビーズ表面を金属コートした複合微粒子、金属微粒子表面を樹脂コートした複合微粒子などにも適合可能である。また、必要に応じて有機コーティング膜を形成する前にガスプラズマ処理、オゾン処理、コロナ放電処理などの前処理を施すことも可能である。

## 【 0 1 0 5 】

なお、本実施例では磁性微粒子がその集合体としてデバイスを構成する事例を示したが、個々の磁性微粒子が個別に機能を発現する仕組みのものでデバイスであってもよく、光-光変換デバイス、光-電気変換デバイス、電気-光変換デバイスなど微粒子が集合体としてまたは個々の微粒子が独立して機能を発現するようなデバイスにも適用可能である。

## 【 0 1 0 6 】

## 【発明の効果】

以上のように本発明では基板上への微粒子の固定を可能となり、生産性、耐久性、実用性で大幅な向上が期待できる。さらに、今後必要となる機能の特定などを実現するパターン形成も実現可能となり、これらの効果により、その工業的価値は大なるものである。

## 【 0 1 0 7 】

代表例として、本発明の方法で磁気ディスクを形成すれば、磁性微粒子の層厚

と、配列パターンを制御したものを作成でき、高密度記録再生の可能な媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

第 1 の実施例での磁性微粒子の模式図

【図 2】

第 1 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 3】

第 2 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 4】

第 3 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 5】

第 4 の実施例の第一工程後の微粒子からなる構造体の模式図

【図 6】

第 4 の実施例での最終工程後の微粒子からなる構造体の模式図

【図 7】

第 5 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 8】

第 6 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 9】

第 7 の実施例での磁性微粒子の模式図

【図 1 0】

第 7 の実施例での基板の模式図

【図 1 1】

第 7 の実施例でのエネルギー線照射工程の模式図

【図 1 2】

第 7 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 1 3】

第 8 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 1 4】

第 9 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 1 5】

第 1 0 の実施例でのエネルギー照射部位の説明図

【図 1 6】

第 1 1 の実施例でのエネルギー照射部位の説明図

【図 1 7】

第 1 2 の実施例でのエネルギー照射部位の説明図

【図 1 8】

(a) 本発明の磁気記録媒体の断面図の一例（垂直記録方式の場合）を示す図

(b) 本発明の磁気記録媒体の断面図の一例（面内記録方式の場合）を示す図

【図 1 9】

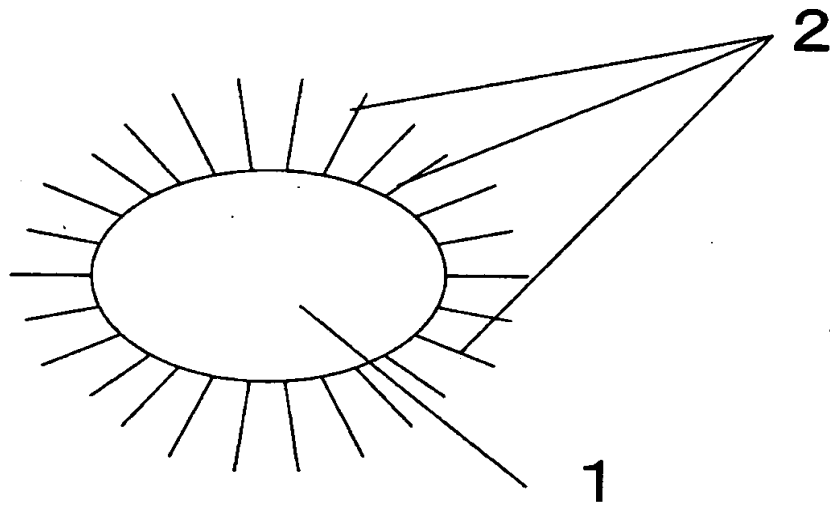
本発明の磁気記録再生装置の一例を表す模式図

【符号の説明】

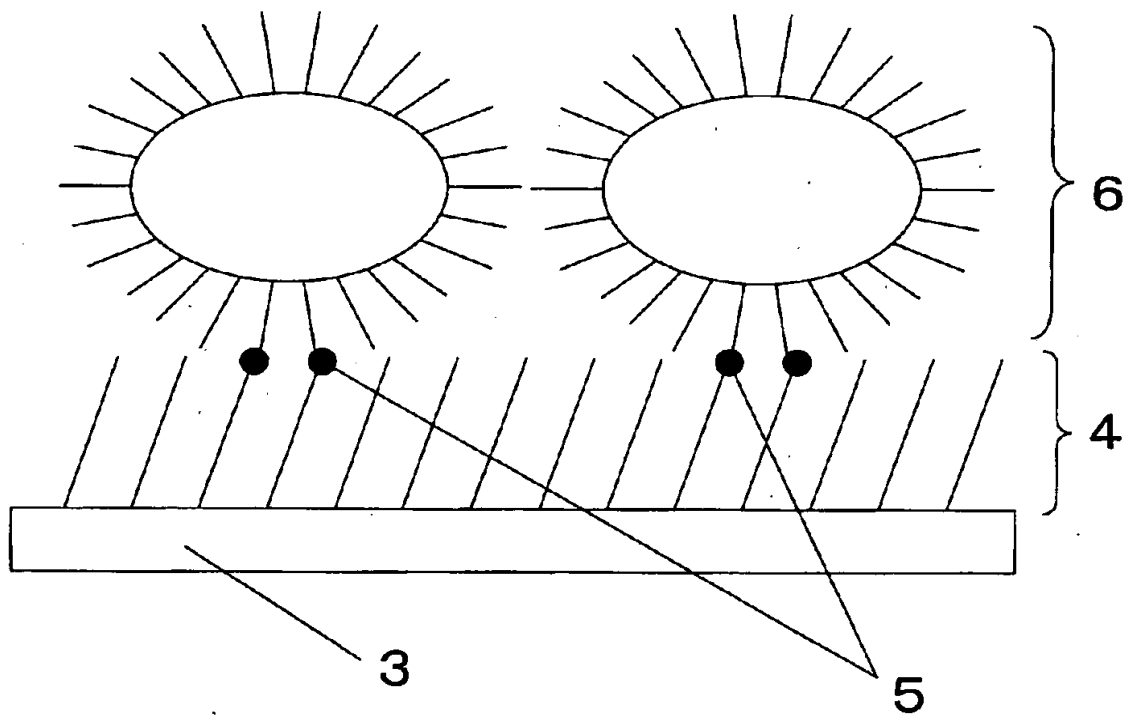
- 1, 10, 20, 30, 36, 50, 60, 72 微粒子  
2, 4, 11, 13, 21, 23, 31, 33, 37, 51, 53, 61, 63, 66, 71, 73 単分子膜  
3, 12, 22, 32, 52, 62, 80 基板  
5, 14, 24, 34, 38, 54, 67, 74 化学結合  
6, 15, 25, 35, 39, 40, 70, 75 微粒子からなる構造物  
64 高圧紫外線ランプ  
65 金属マスク  
81 微粒子からなる構造物のパターン

【書類名】 図面

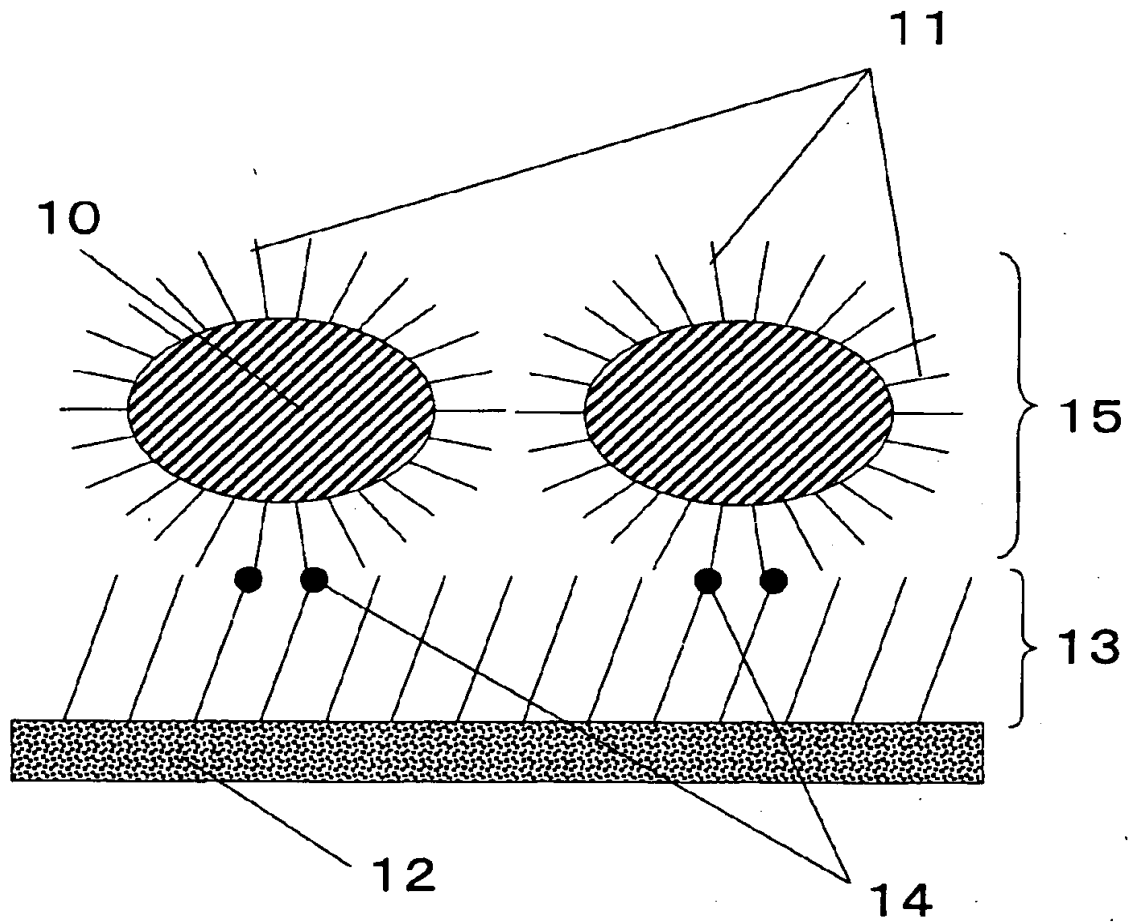
【図 1】



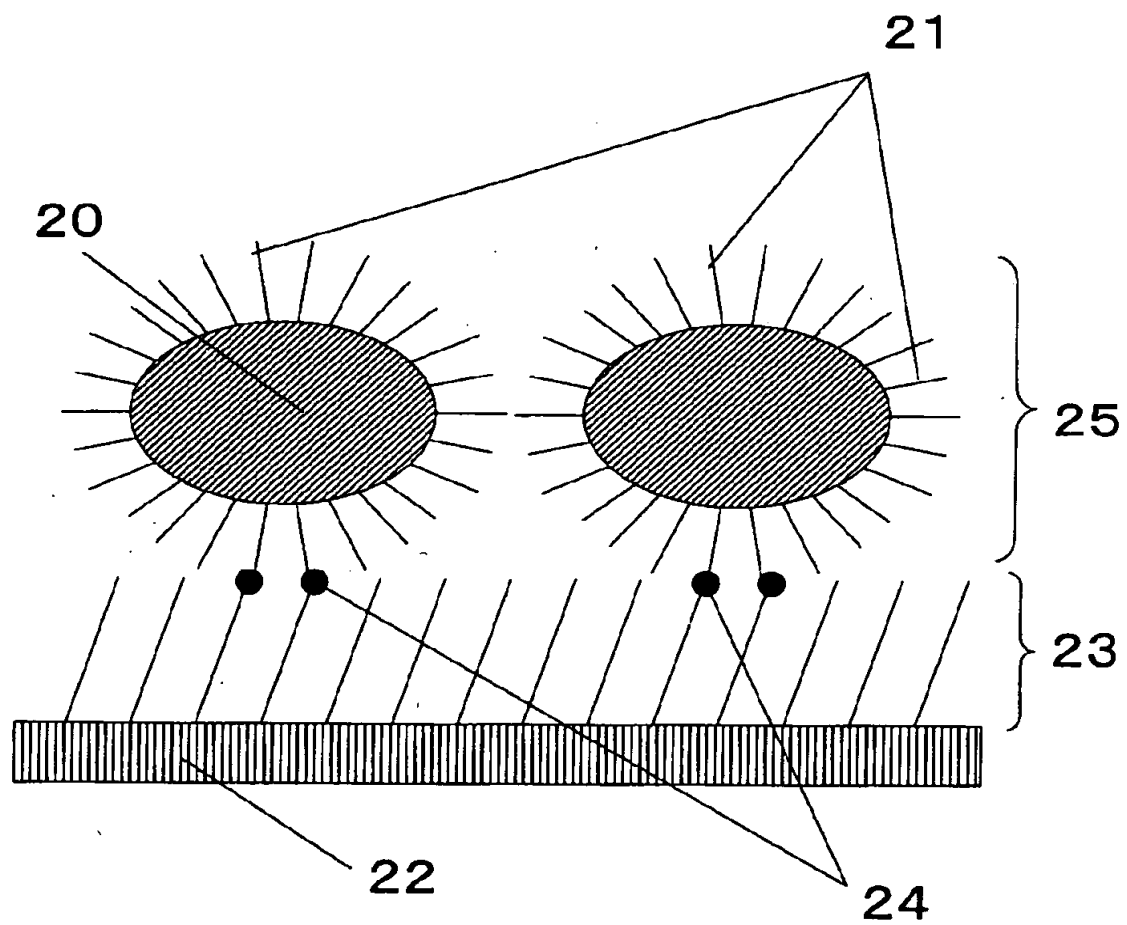
【図 2】



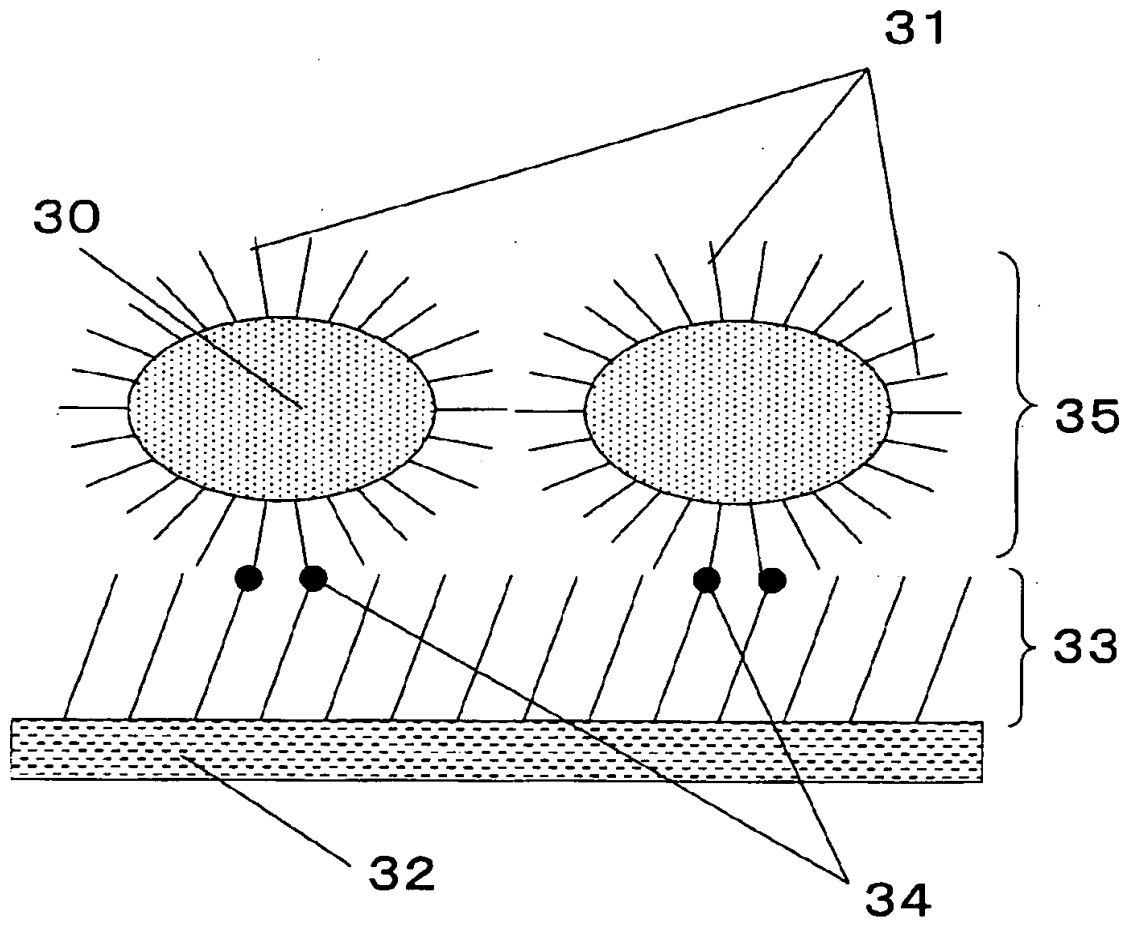
【図3】



【図4】

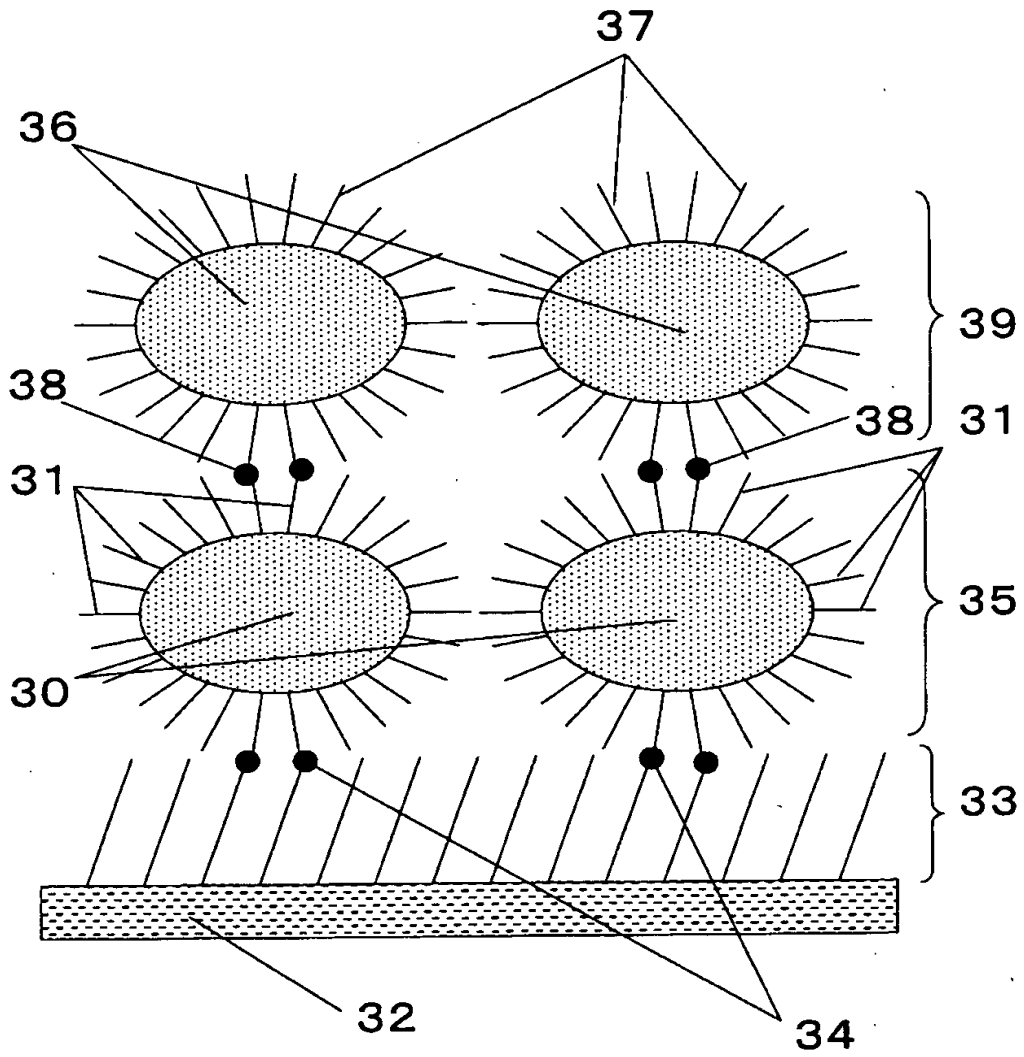


【図 5】

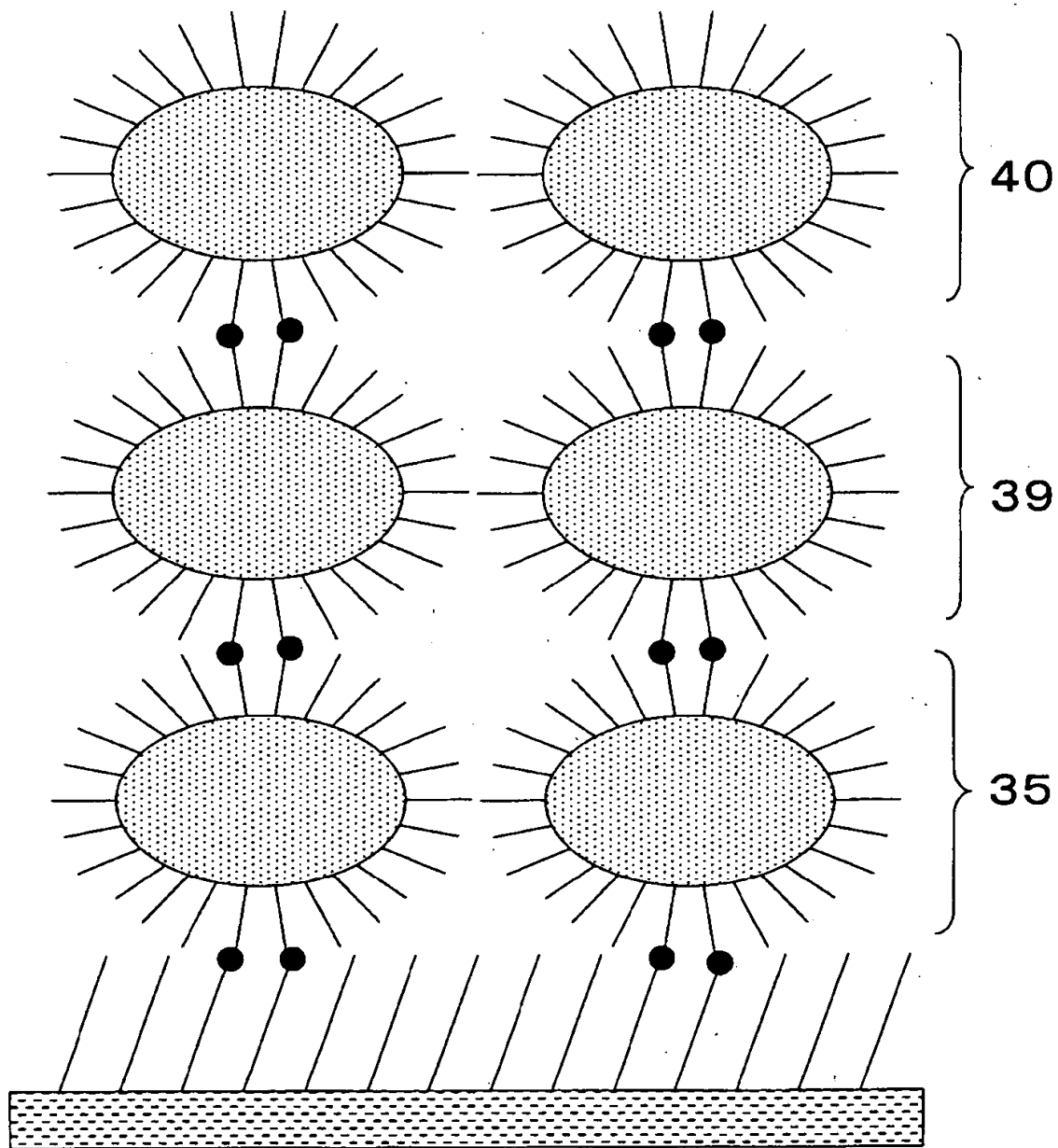




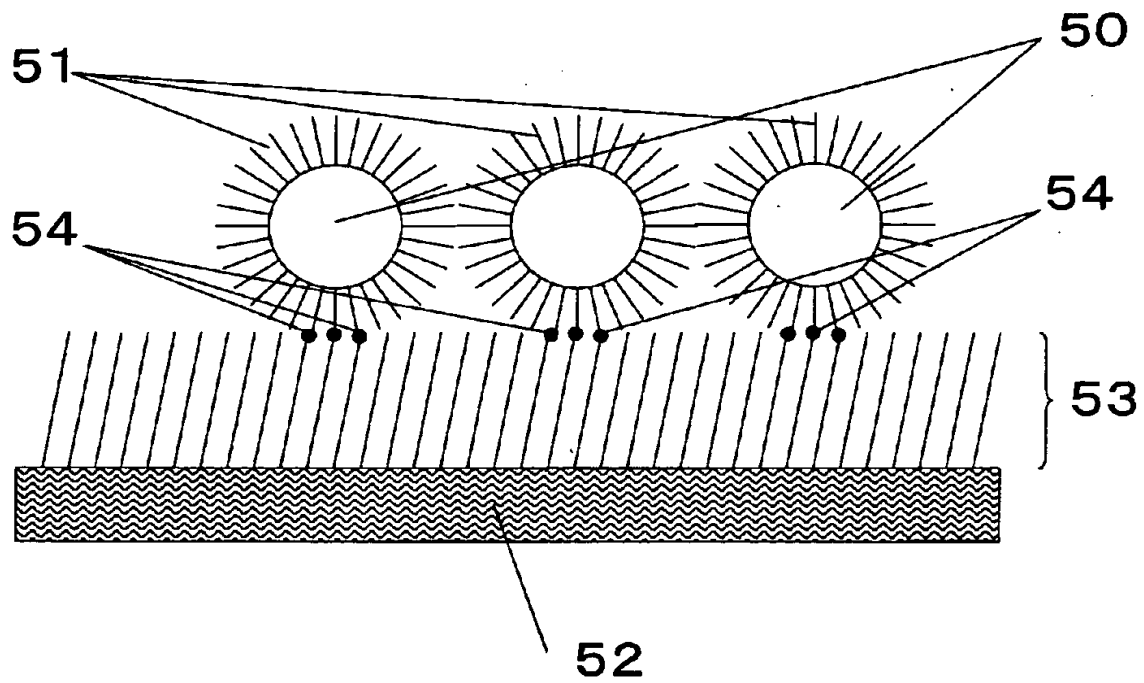
【図6】



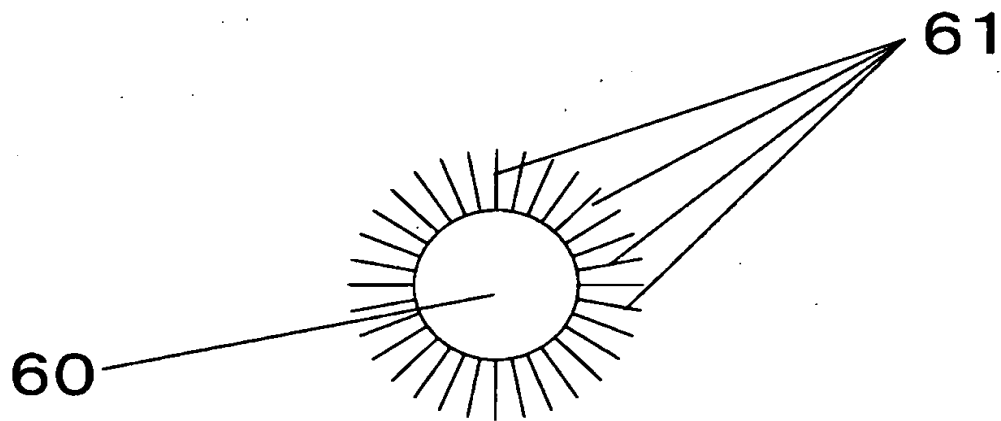
【図7】



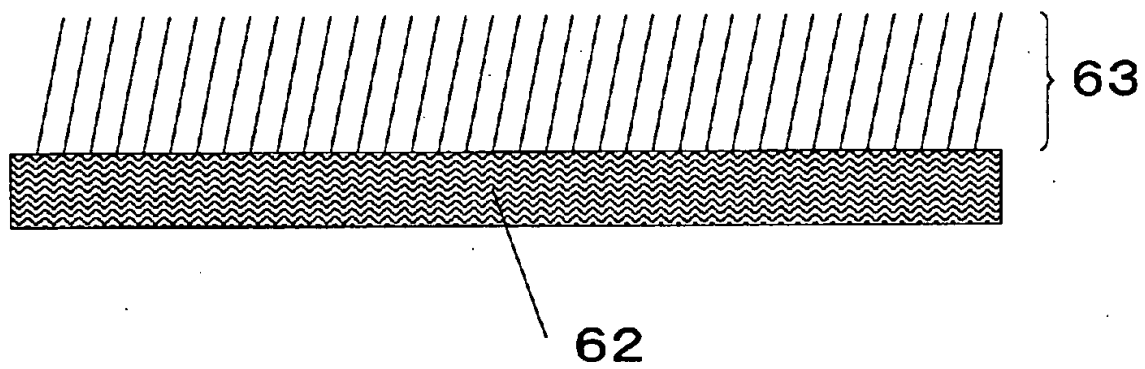
【図 8】



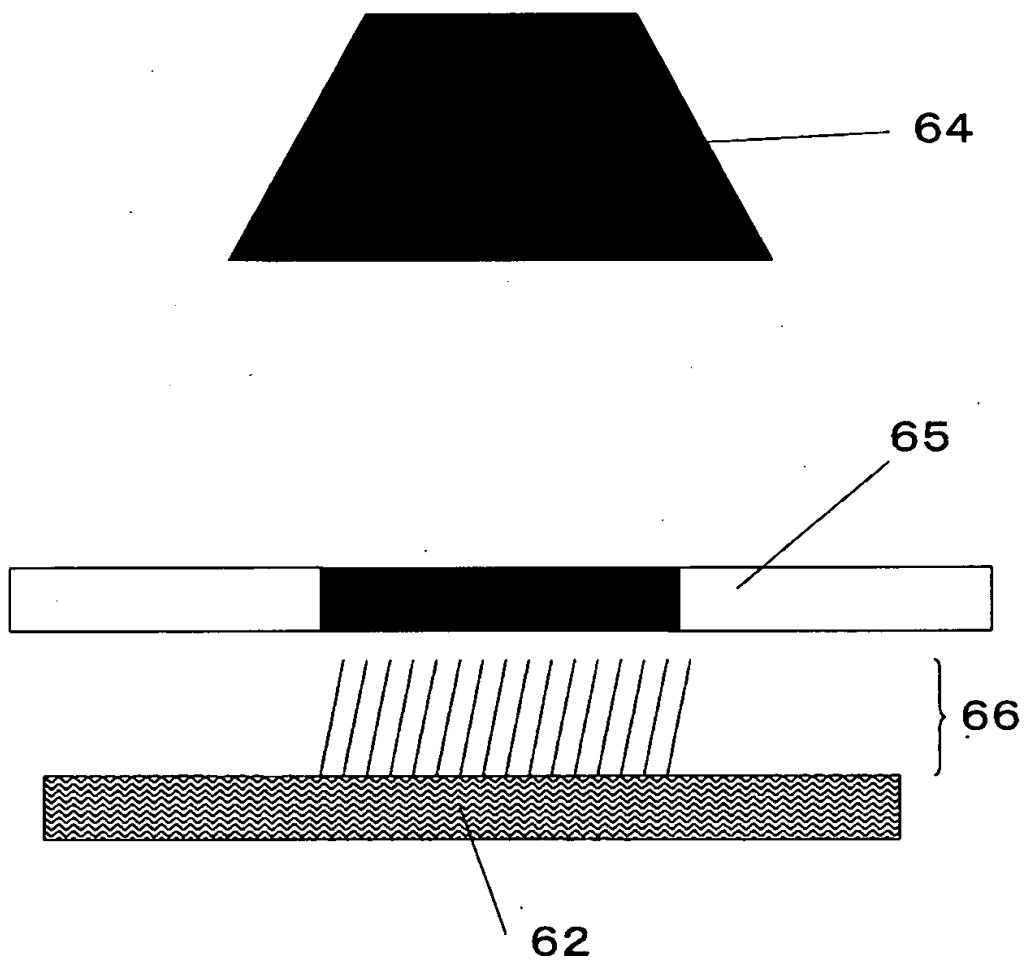
【図 9】



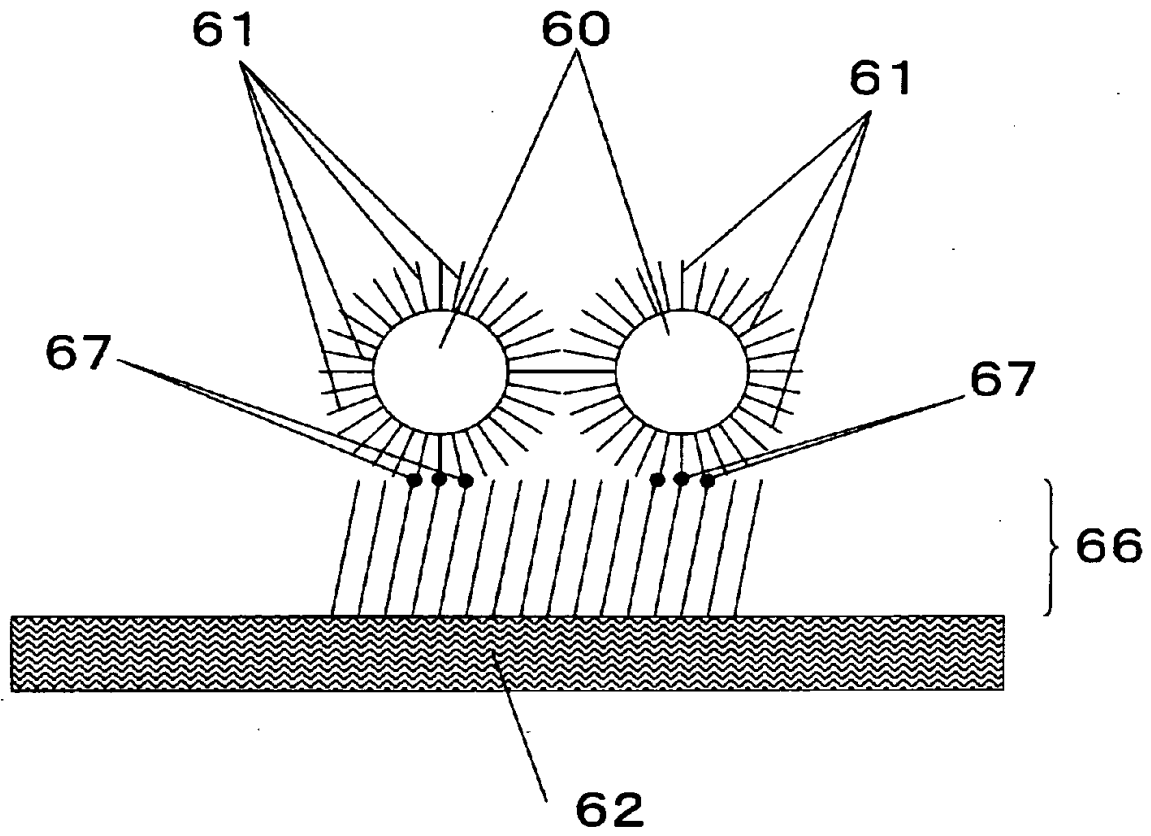
【図10】



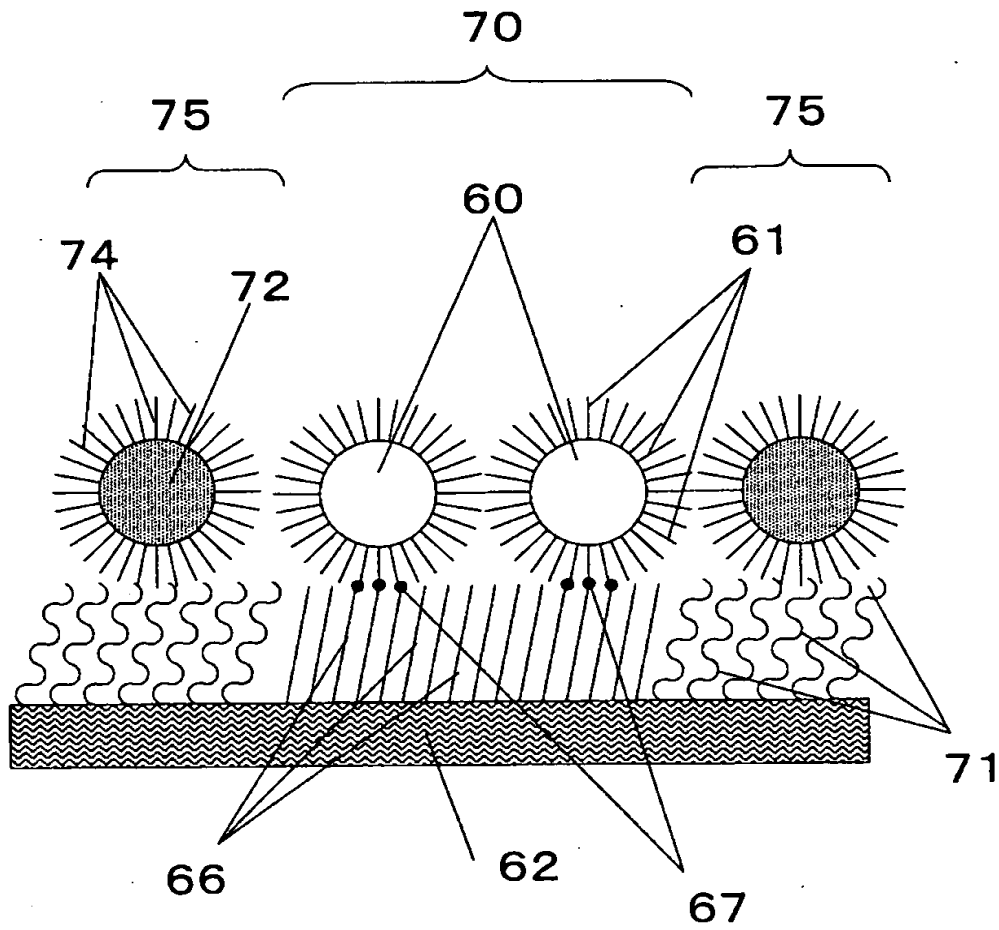
【図11】



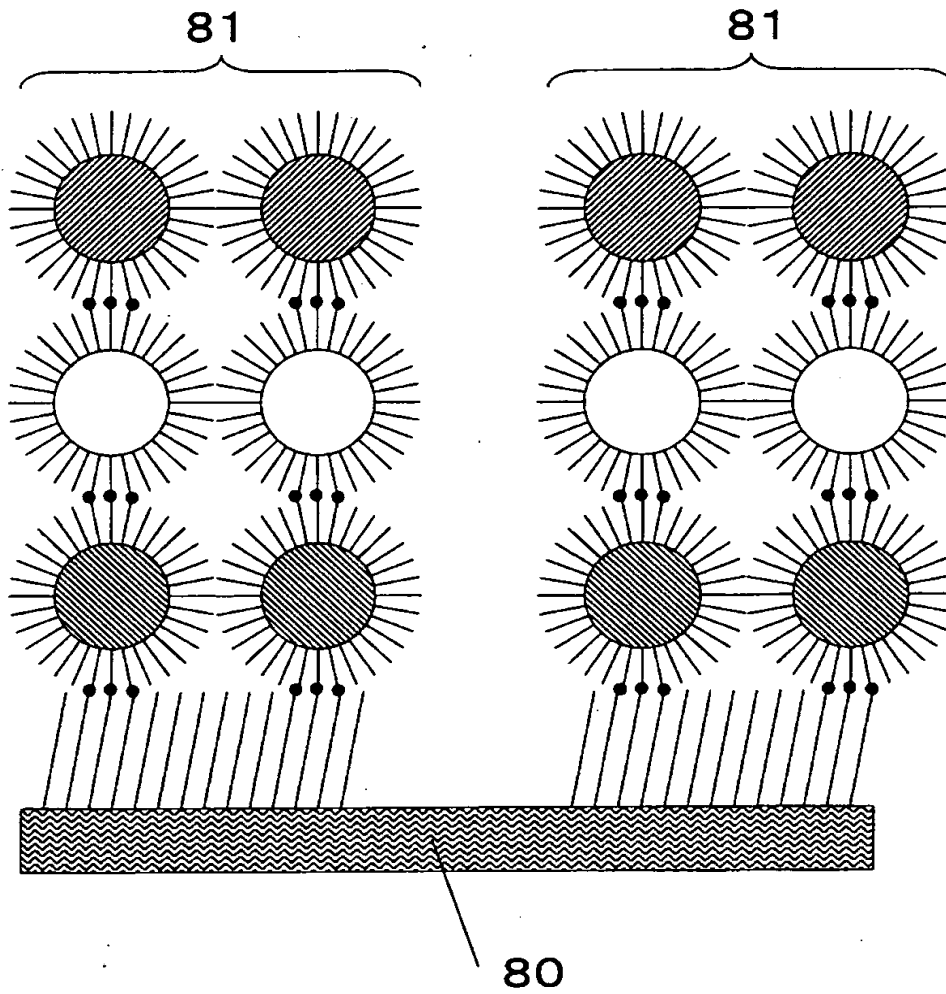
【図12】



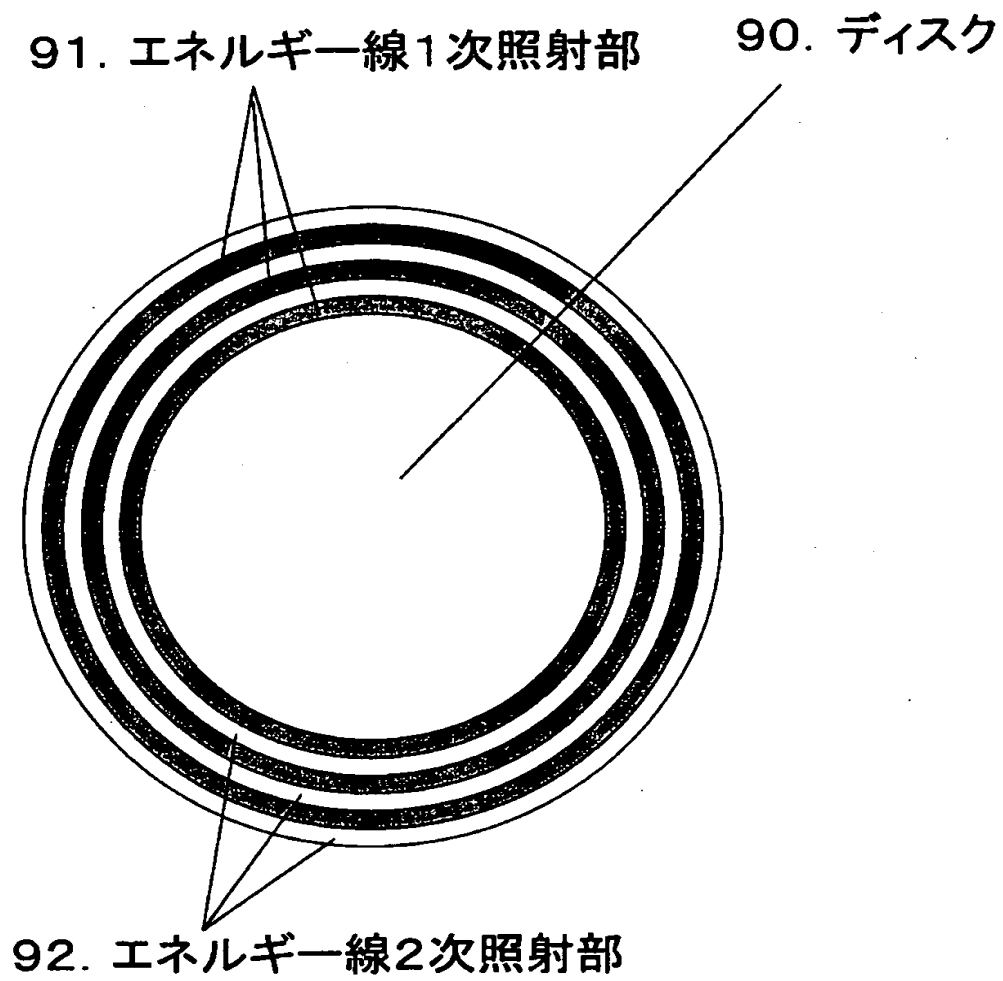
【図13】



【図14】

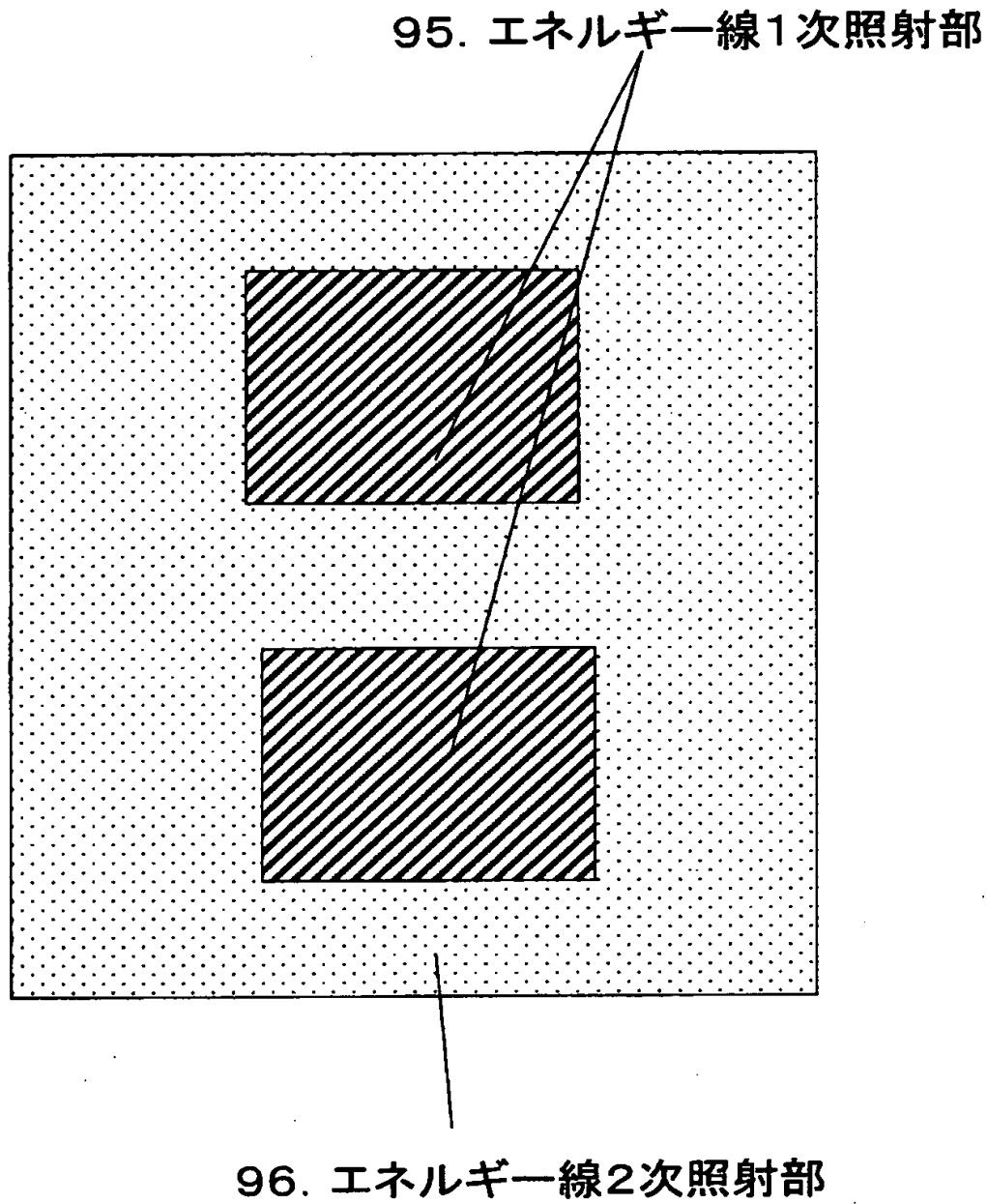


【図15】

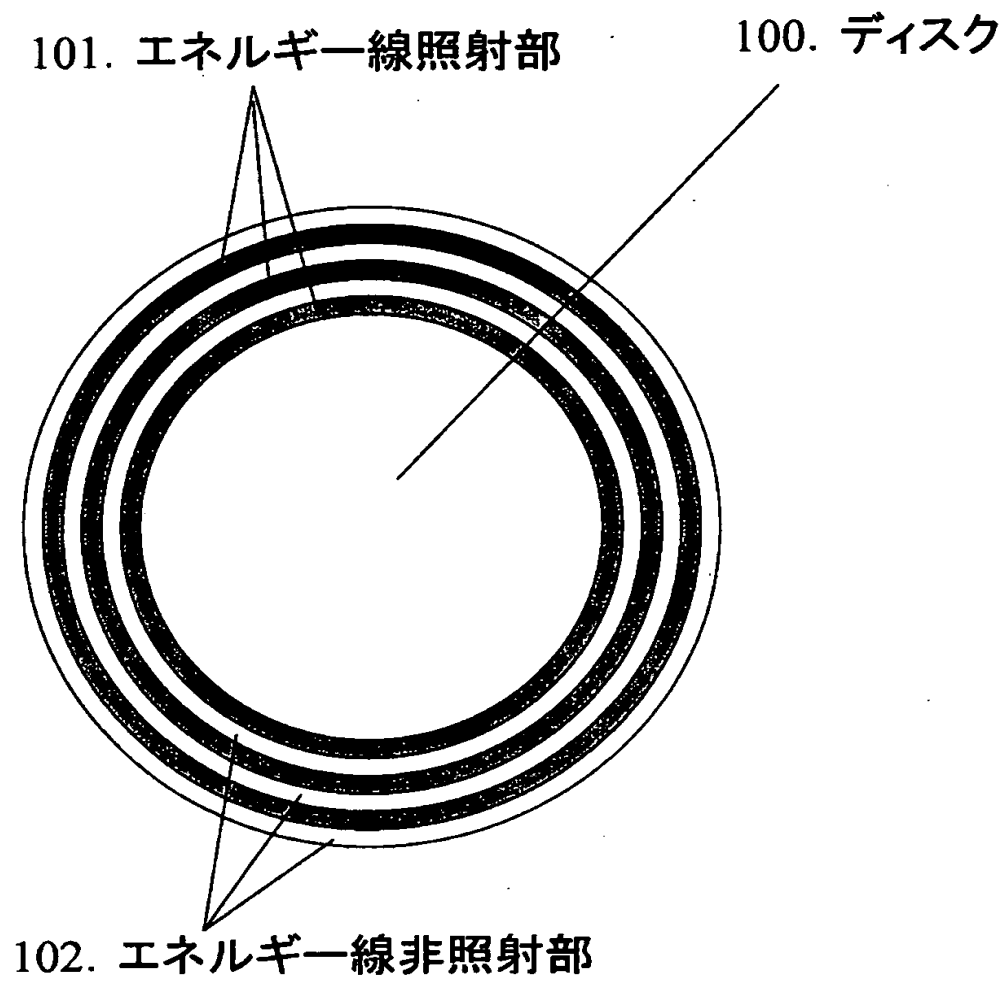




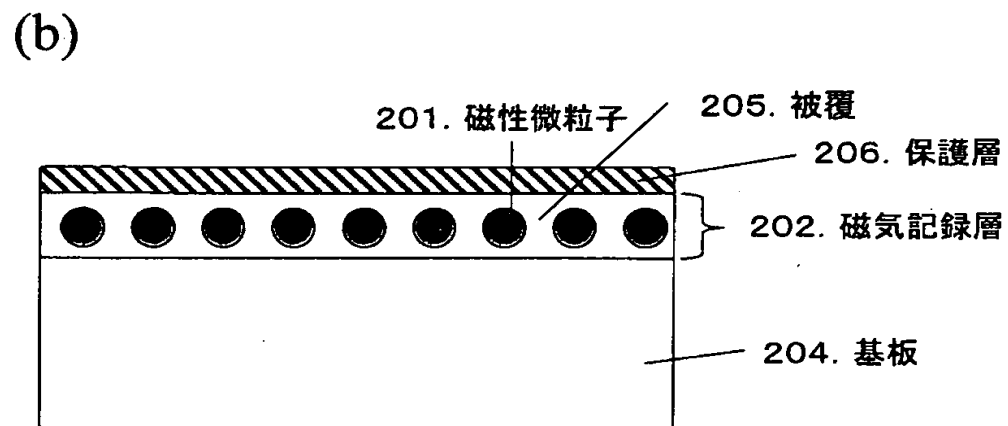
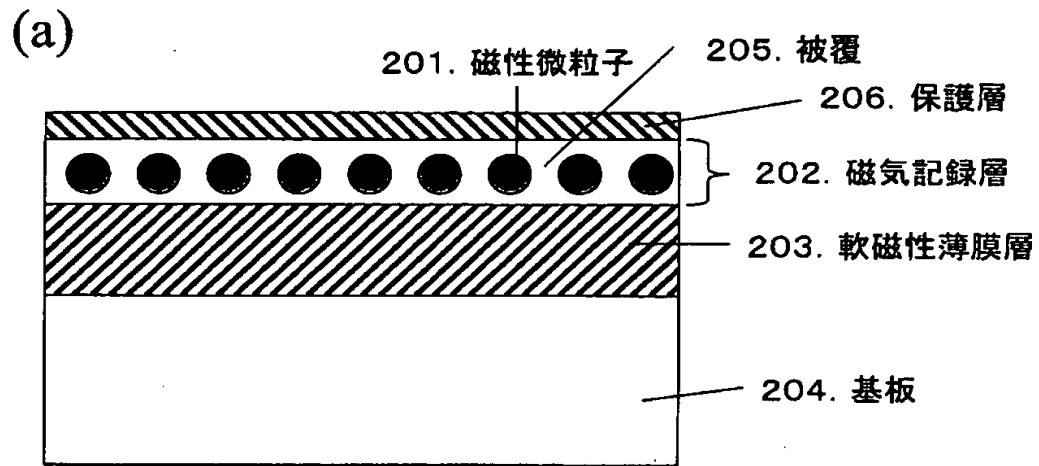
【図 1 6】



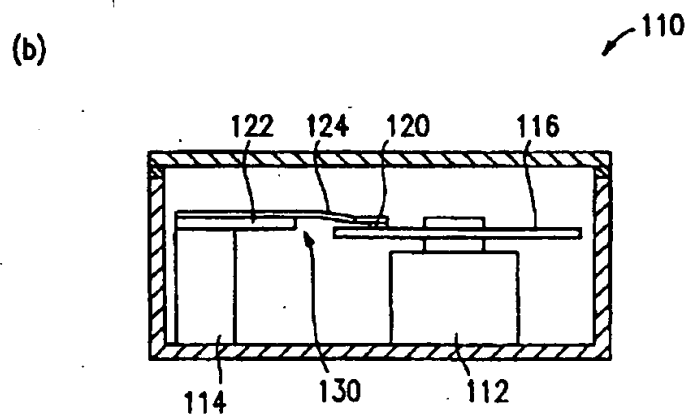
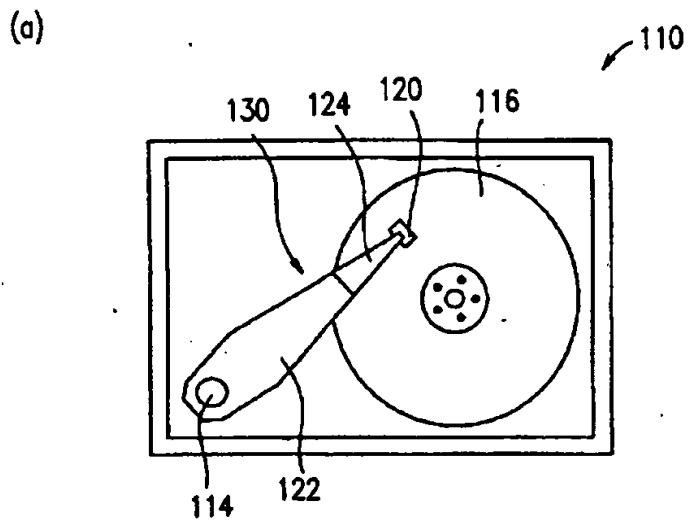
【図 1 7】



【図 1 8】



【図 1 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来法は微粒子径の単位で微粒子の膜厚を制御することができないものであり、微粒子径が小さくなればなるほど基板表面の微粒子の膜厚分布は大きくなる課題があった。また、先行例の開示内容では、基板表面に微粒子を固定する方法が開示されておらず、実用面、製造面また耐久性で課題があった。

【解決手段】 微粒子からなる構造体を支持する基板と微粒子とをそれぞれに形成した有機コーティング膜を介して化学結合を形成させ、固定化することで膜厚分布を制御でき、実用面、製造面、耐久性の課題を解決できる。

【選択図】 図 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社